

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05085702  
PUBLICATION DATE : 06-04-93

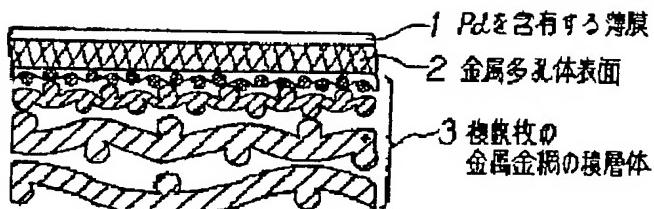
APPLICATION DATE : 30-09-91  
APPLICATION NUMBER : 03276418

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : FUNADA TORU;

INT.CL. : C01B 3/56 B01D 71/02 C23C 14/16  
C23C 14/48 C23C 18/42

TITLE : PRODUCTION OF HYDROGEN  
SEPARATION MEMBRANE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a hydrogen separation membrane having large hydrogen permeation amt. by drawing or blasting a metal porous body in the process of plating or ion plating on the surface of a thin film containing Pd of the metal porous body.

CONSTITUTION: A metal porous base body is produced by laminating and sintering a porous metal thin film 2 and plural numbers of metal nets 3 having small pores. The porous metal thin film 2 is obtd. by rolling and sintering a metal fiber nonwoven fabric having small fiber diameter (e.g. SUS 316L metal fiber nonwoven fabric having 2µm fiber diameter). The metal nets 3 are laminated in a various state according to the strength and dimension required to maintain the pressure-resistant strength. Then a thin film 1 containing Pd is formed on the surface of the porous metal thin film side by plating, ion plating, etc. In this process, the surface is subjected to drawing or blasting with metal in the stage that not all pores are sealed so that the pores not completely sealed is decreased in size. Then the thin film is treated by plating or ion plating till the thin film is completely sealed to obtain the hydrogen separation membrane.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

AL

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85702

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 3/56	A	9041-4G		
B 01 D 71/02	5 0 0	8822-4D		
C 23 C 14/16		8414-4K		
14/48		8414-4K		
18/42		8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

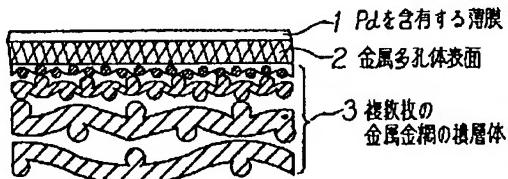
(21)出願番号	特願平3-276418	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月30日	(72)発明者	末田 穣 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	重村 貞人 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	片岡 好夫 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素分離膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 混合ガス中の水素を分離するための水素分離膜の製造方法に関する。

【構成】 細孔を有する金属多孔体の表面に、PdまたはPdを含有する薄膜を形成させる方法において、めっきまたはイオンプレーティングなどの途中で封孔処理(金属などによりしごくか、プラスチック処理によって行う)を行う水素分離膜の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔を有する金属多孔体の表面に、PdまたはPdを含有する薄膜を形成させる方法において、めっきまたはインプレーティングなどの途中で封孔処理を行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【請求項2】 封孔処理を、PdまたはPdを含有する薄膜表面を金属などによりしごくかプラスト処理によって行うことを特徴とする請求項1記載の水素分離膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は混合ガス中の水素を分離するための水素分離膜の製造方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 省エネルギー型分離技術として、近年、膜による気体の分離法が注目を集めている。水素含有気体から水素を分離し、99.99%以上の高純度の水素を得る方法としてPdを主体とする膜を使用する方法が知られている。

【0003】 従来はPd又はPdを主体とする合金を伸延し、薄膜とすることによって製造され、この膜は支持枠で支持して使用されていた。しかし、この方法は60～100μm程度の比較的厚いものを使用しなくてはならず、高価なPdの使用量が増大し、又水素の透過速度が小さい。

【0004】 また、セラミックスなど無機質材料からなる多孔質体の表面にPdを含有する薄膜を形成させた水素分離膜が提案されているが、この水素分離膜は①脆性材料であり、機械的強度、振動・衝撃に弱いため、基材を破損しないように保持することが困難であり、特別な容器や支持法の設計を要する。②硬いため加工性が悪く長尺のパイプ状の成形体を得ることが難しいので設計の自由度も小さい。③溶接ができないため、シール部の構造が複雑になる。

【0005】 さらに、また、セラミックスなど無機質材料に代わる0.1～20μmの細孔を有する多孔質金属体を基材とし、表面にPdを含有する薄膜を形成させた水素分離膜が提案されている。この多孔質金属多孔体の製造方法としては、①発泡（多孔質）金属をプレス成形し細孔径を制御したもの。②粒径の小さい金属微粉末（50μm以下）を焼結成形したもの。③化学反応により除去可能な粉末を金属粉末に混合又は溶融した金属に添加した後、粉末を化学反応により除去し細孔を生成させたものなどが提案されているが、何れも加工性が悪く薄肉で長尺のパイプを製造することが難しいので製造できるとしても耐圧強度を大きくするためには厚肉が必要で通気抵抗が大きくなり、水素分離膜の基材として適さない。

【0006】 そこで、我々は、上記従来技術の問題点を解決する手段として、以下の方法により製作した水素分

離膜を提案した。（特願平3～115811号）

50μm以下のPdを含有する薄膜を容易に形成させるために繊維径の小さい金属繊維不織布を圧延、焼結することにより0.1～20μmと表面細孔が小さく、かつ通気抵抗を大きくしないために0.05～0.15mmと薄肉とした多孔質金属薄膜と、耐圧強度を保持するためには必要な強度・寸法に応じて積層状態を変えた100μm以上の細孔を有する複数枚の金網とを積層焼結した金属多孔体を製作する。この通気抵抗が小さく高い強度を有すると共に、長尺のパイプ曲げ加工などの加工が可能な金属多孔体の多孔質金属薄膜側表面に、（a）めっきなどの湿式のコーティング法、（b）真空蒸着法、イオンプレーティング、気相反応法（CVD）などのドライコーティング法により、Pdを含有する薄膜を薄く形成させた水素分離膜を製作する。この既提案の水素分離膜は溶接が可能なため、モジュール化が容易となる効果もあるしている。

### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 Pd膜による水素の分離においても、通常の膜分離と同様に気体の透過速度は膜の厚さに逆比例する。したがって、水素透過速度の大きな水素分離膜を製作するにはPdを含有する薄膜をできる限り薄くすることが有効である。

【0008】 しかし、Pdを含有する薄膜を形成させる方法として挙げられるめっきやイオンプレーティングにおいて、例えばPdを含有する薄膜を10μm以下に形成するためには金属多孔体の表面細孔径が最大でも10μm以下である必要があるが、既提案の金属多孔体は平均細孔径が5～7μmで最大15μm程度の表面細孔を有している。

【0009】 したがって、現状の金属多孔体の表面細孔をめっきあるいはイオンプレーティングなどによりPdを含有する薄膜にて完全に封孔するためには多くの処理時間を要し、Pdを含有する薄膜の厚みが最低15～20μm必要である。その結果として水素透過速度が小さく、また、高価なPdの使用量が多くなるという問題がある。

【0010】 また、水素透過速度の大きな水素分離膜とするためには金属多孔体そのものの通気抵抗が小さく開孔率の大きなことも必要であるが、表面細孔径を小さくすると通気抵抗が上昇し開孔率が低下するという問題がある。それを解決する手段としては非常に線径の細い金属繊維不織布を用いればよいが、焼結や加工条件が厳しくなり、また費用が多くかかるなどの問題がある。

【0011】 本発明は上記技術水準に鑑み、通気抵抗が小さく、かつPd使用量も少なくてすむ水素分離膜の製造方法を提供しようとするものである。

### 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は

（1）細孔を有する金属多孔体の表面に、PdまたはP

$d$  を含有する薄膜を形成させる方法において、めっきまたはインプレーティングなどの途中で封孔処理を行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【0013】(2) 封孔処理を、 $P_d$  または  $P_d$  を含有する薄膜表面を金属などによりしごくかプラスト処理によって行うことを特徴とする上記(1)記載の水素分離膜の製造方法。である。

【0014】本発明において封孔処理に当って、しごく材料として使用される金属は  $P_d$  より硬さが大きい(ピッカース硬さ:  $H_v 120$  以上)ものであればどのようなものでも使用でき、プラスト処理材料はシリカ系のガラスピーズなどが使用される。ガラスピーズは球形であることが重要で、 $P_d$  膜を伸延するが削りとらない方がよい。また、鋼球のように質量が大きいものは金属多孔体を変形させるおそれがあるので好ましくない。

#### 【0015】

【作用】以下、本発明を更に具体的に説明し、本発明の作用を併せて明らかにする。

【0016】(1) 水素分離膜の基材として、繊維径の小さい金属繊維不織布を圧延、焼結して薄肉とした多孔質金属薄膜と、耐圧強度を保持するために必要な強度・寸法に応じて積層状態を変えた細孔を有する複数枚の金網とを積層焼結した金属多孔体を製作する。

【0017】(2) その金属多孔体の多孔質金属薄膜側表面にめっきあるいはイオンプレーティングなどにより  $P_d$  を含有する薄膜を形成させる。

【0018】(3) 完全に表面細孔を封孔するには最低  $15 \sim 20 \mu m$  必要であるが、本発明では表面細孔が完全に封孔されていないめっきあるいはイオンプレーティングの途中段階において、 $P_d$  を含有する薄膜の表面を金属などによるしごきあるいはプラスト処理などを実施する。この処理により  $P_d$  を含有する薄膜の表面が潰れ完全に封孔していない開孔が小さくなる。

【0019】(4) その後、さらに表面細孔が  $P_d$  を含有する薄膜にて完全に封孔するまでめっきあるいはイオンプレーティングなどの処理を行う。この処理は  $P_d$  を含有する薄膜の表面細孔が小さくなっているため短時間で行うことができ、その結果として、非常に薄い  $P_d$  を含有する薄膜をもつ水素分離膜の製造が可能となる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

(実施例1) 本発明の金属多孔体パイプに  $P_d$  を含有する薄膜を形成させたものの断面構造の模式図を図1に示

し、図1によって本発明の一実施例を説明する。

【0021】線径  $2 \mu m$  の多孔質金属薄膜となるSUS316L金属繊維不織布2と200、100、40メッシュの金網(SUS316)を重ねたもの3とを1200℃×3時間の条件で積層焼結した金属多孔体を巻き加工→溶接して  $20 \phi \times 300 L$  のパイプを製作した。このパイプの全厚みは約  $0.6 mm$  であり、多孔質金属薄膜の厚みは  $0.10 mm$  である。又、表面細孔径は平均で約  $6 \sim 7 \mu m$ 、開孔率は約  $30\%$  であるが、最大  $15 \mu m$  の細孔をある程度有している。この金属多孔体パイプ外表面の状況の走査型電子顕微鏡写真(1000倍)を図2に示す。

【0022】この金属多孔体パイプの外表面に、本発明を用いないで表面細孔が完全に封孔されるまで無電解めっき( $P_d$  の化合物と還元剤を含有する液に浸漬)にて  $P_d$  をめっきした。完全に封孔できるまでに要しためっき時間は20時間であり、 $P_d$  めっきの膜厚は約  $18 \mu m$  であった。(比較例1)

【0023】また、同一条件の無電解めっきにて6時間めっき後の金属多孔体パイプの表面をガラスピーズによるプラスト処理(平均ビーズ径:  $115 \mu m$ 、圧力:  $5 kg/cm^2$ )を実施した。6時間めっき後のプラスト処理前後の通気抵抗測定結果を図3に、 $P_d$  めっき膜の表面状況の走査型電子顕微鏡写真(1000倍)を図4、図5に示す。プラスト処理により表面の細孔が潰れて小さくなり、その結果通気抵抗が約200倍上昇している。

【0024】上記プラスト処理後のパイプは、さらに4時間の同一条件の無電解めっきにて完全に封孔でき、その  $P_d$  めっきの膜の厚さは約  $8.5 \mu m$  であった。

##### (実施例1)

【0025】本発明を用いないで  $P_d$  めっきしたもの(比較例1)及び本発明の方法で  $P_d$  めっきしたもの(実施例1)の各々のパイプにつき、 $H_2$  混合ガスの圧力を  $3 kg/cm^2 G$ 、流量を  $200 Nl/min$  で、 $500^\circ C$  で実施した水素透過試験結果を表1に示す。

【0026】表1から明らかなように、本発明の方法により  $P_d$  めっきしたもの(実施例1)の水素透過速度は  $42 cm^3 / cm^2 \cdot min$  であり、本発明を用いない方法(比較例1)の2.1倍、従来の  $P_d$  または  $P_d$  を含有する合金を伸延した  $P_d$  膜の約1.1倍である。

##### 【表1】

サンプル No.	Pdの膜厚	水素透過速度 (cm <sup>3</sup> / cm <sup>2</sup> · min)
実施例 1	8. 5 μm	42
比較例 1	18 μm	20
従来例	0. 15 mm (Pd-Ag膜)	3. 4~4. 1

【0027】また、本発明の方法(実施例1)でのPdは9.9%以上の純度)めっき液の使用量は、本発明を用いない方法(比較例1)の半分であり、時間短縮のみでなく、費用節減からも効果がある。

【0028】(実施例2)実施例1で製作した図2に示す外表面を有する金属多孔体パイプの外表面に、本発明を用いないで表面細孔が完全に封孔されるまでイオンプレーティングを実施した。完全に封孔できるまでに要したイオンプレーティング時間は180分であり、Pdの膜厚は約2.5 μmであった。(比較例2)

【0029】また、同一のイオンプレーティング条件にて50分イオンプレーティング後の金属多孔体パイプの表面を金属製の箇にてしごき処理を実施した。50分イオンプレーティング処理後のしごき処理前後の通気抵抗測定結果を図6に、Pdイオンプレーティング膜の表面状況の走査型電子顕微鏡写真(1000倍)を図7、図8に示す。しごき処理により表面の細孔が潰されて小さくなり、通気抵抗は約300倍上昇している。

【0030】上記のしごき処理後のパイプは、さらに30分の同一条件のイオンプレーティング処理にて完全に封孔でき、そのPdイオンプレーティングの膜厚は約1.0 μmであった。(実施例2)

【0031】本発明を用いないでイオンプレーティングしたもの(比較例2)及び本発明の方法でイオンプレーティングしたもの(実施例2)の各々のパイプにつき、H<sub>2</sub>混合ガスの圧力を3kg/cm<sup>2</sup>G、流量を20Nl/minで、500℃で実施した水素透過試験結果を表2に示す。

【0032】表2から明らかなように、本発明の方法によりイオンプレーティングしたもの(実施例2)の水素透過速度は3.4cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>·minであり、本発明を用いない方法(比較例2)の約2.8倍、従来のPdまたはPdを含有する合金を伸延したPd膜の約8.5倍である。

#### 【表2】

サンプル No.	Pdの膜厚	水素透過速度 (cm <sup>3</sup> / cm <sup>2</sup> · min)
実施例 2	10 μm	34
比較例 2	25 μm	12
従来例	0. 15 mm (Pd-Ag膜)	3. 4~4. 1

また、本発明の方法(実施例2)でのPdの使用量(純度)は、本発明を用いない方法(比較例2)の半分以下であり、時間短縮のみでなく、費用節減からも効果がある。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明によれば非常に薄いPdまたはPd合金膜を形成でき、水素透過量の大きい水素分離膜が提供でき、しかも作業時間の短縮および高価なPdの使用量も少なくてすむという利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属多孔体パイプにPdを含有する薄

膜を形成させたものの断面構造の模式図。

【図2】実施例1、2における金属多孔体パイプ外表面(めっき及びイオンプレーティング前)の微細金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図3】実施例1における金属多孔体パイプへの6時間めっき後のプラスト処理前後の通気抵抗測定結果を示す図表。

【図4】実施例1における金属多孔体パイプへの6時間めっき後のプラスト処理前のPdめっき膜の表面状況の微細金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図5】図4のPdめっき膜表面状況のものをブラスト処理した後のPdめっき膜の表面状況の微細金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

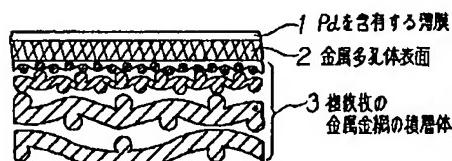
【図6】実施例2における金属多孔体パイプへの50分イオンプレーティング処理後のしごき処理前後の通気抵抗測定結果を示す図表。

【図7】実施例2における金属多孔体パイプへの50分

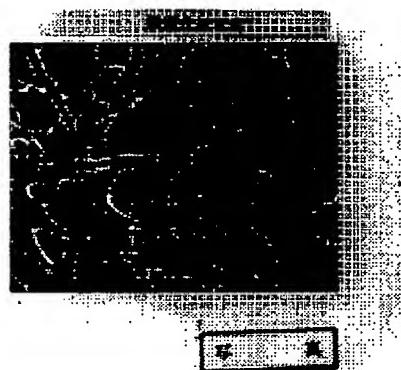
イオンプレーティング処理後のしごき処理前のPdイオンプレーティング膜の表面状況の微細金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図8】図7のPdイオンプレーティング膜表面状況のものをしごき処理した後のPdイオンプレーティング表面状況の微細金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

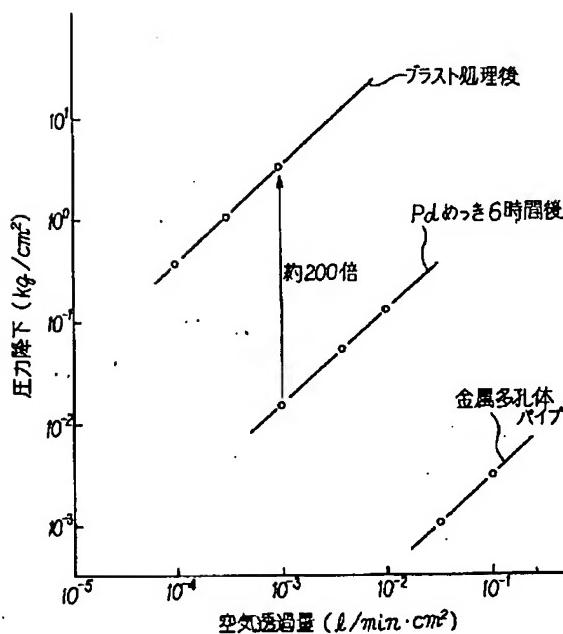
【図1】



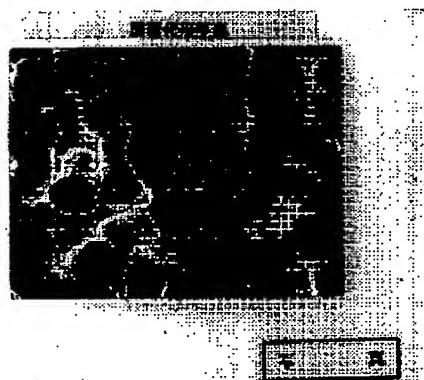
【図2】



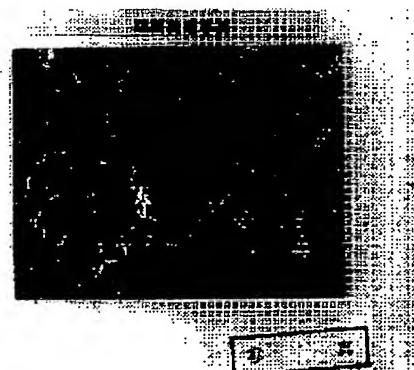
【図3】



【図4】

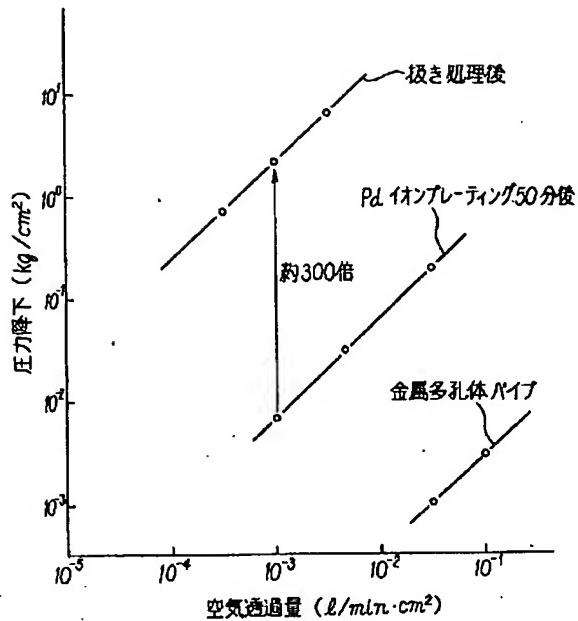


【図5】

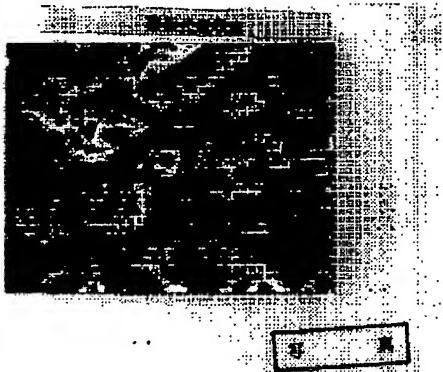


BEST AVAILABLE COPY

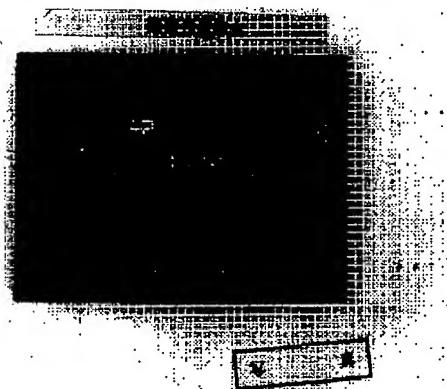
【図6】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 船田 徹  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200467  
(c) 2004 Thomson Derwent  
**\*File 351: For more current information, include File 331 in your search.**  
Enter HELP NEWS 331 for details.

Set Items Description  
--- --- -----  
? e pn=jp 5085702

Ref Items Index-term  
E1 1 PN=JP 5085695  
E2 1 PN=JP 5085701  
E3 1 \*PN=JP 5085702  
E4 1 PN=JP 5085703  
E5 1 PN=JP 5085704  
E6 1 PN=JP 5085705  
E7 1 PN=JP 5085706  
E8 1 PN=JP 5085707  
E9 1 PN=JP 5085708  
E10 1 PN=JP 5085709  
E11 1 PN=JP 5085710  
E12 1 PN=JP 5085711

Enter P or PAGE for more

? s e3  
S1 1 PN='JP 5085702'  
? t 1/9/1

1/9/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009455429  
WPI Acc No: 1993-148954/ 199318  
XRAM Acc No: C93-066204

Hydrogen@ gas sepn. membrane prodn. - by forming palladium@ (-contg.)  
thin film over surface of porous metallic body by chemical or ion plating  
Patent Assignee: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD (MITO )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5085702	A	19930406	JP 91276418	A	19910930	199318 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91276418 A 19910930

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5085702	A	6	C01B-003/56	

Abstract (Basic): JP 5085702 A

A hydrogen gas separating membrane is produced by forming a Pd or Pd-contg. thin film over the surface of a porous metallic body by chemical plating or ion plating. In the plating process, the micropores of the porous metallic body are sealed.

The micropores are sealed by rubbing or blasting the surface of Pd or Pd-contg. thin film.

USE/ADVANTAGE - Used to produce pure hydrogen gas over 99.99% purity or to separate hydrogen gas from mixed gas. A thinner Pd or Pd-alloy thin film (e.g. 10 microns thick) can be formed. The resultant membrane provides a higher hydrogen gas permeability, e.g., 34 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.min.

Dwg.0/8

Title Terms: HYDROGEN; GAS; SEPARATE; MEMBRANE; PRODUCE; FORMING; PALLADIUM  
; CONTAIN; THIN; FILM; SURFACE; POROUS; METALLIC; BODY; CHEMICAL; ION;  
PLATE

Derwent Class: E36; J01; M13

International Patent Class (Main): C01B-003/56

International Patent Class (Additional): B01D-071/02; C23C-014/16;  
C23C-014/48; C23C-018/42

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E11-Q01; E31-A02; J01-C03; J01-E03E; M13-B; M13-E01  
Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C101 C550 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N164 Q431 Q464 R01532-P

Derwent Registry Numbers: 1532-P

Specific Compound Numbers: R01532-P

? logoff

28oct04 09:40:12 User271967 Session D1073.2  
Sub account: 1021.2005-001 CCD/CAS  
\$13.20 0.444 DialUnits File351  
\$5.61 1 Type(s) in Format 9  
\$5.61 1 Types  
\$18.81 Estimated cost File351  
\$0.24 TELNET  
\$19.05 Estimated cost this search  
\$19.16 Estimated total session cost 0.639 DialUnits

Logoff: level 04.18.01 D 09:40:12

You are now logged off